

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 22 日 (22.01.2004)

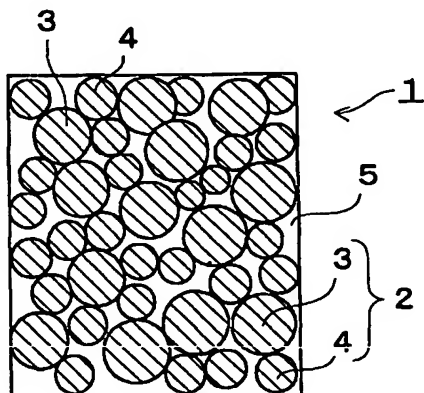
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/007401 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/56, 37/00 千 105-8001 東京都 港区芝浦 一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 伊藤 義康 (ITO H, Yoshiyasu) [JP/JP]; 千 105-8001 東京都 港区芝浦 一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/007700
- (22) 国際出願日: 2003 年 6 月 18 日 (18.06.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-176680 2002 年 6 月 18 日 (18.06.2002) JP  
特願2002-190588 2002 年 6 月 28 日 (28.06.2002) JP
- (74) 代理人: 須山 佐一 (SUYAMA, Saichi); 千 101-0046 東京都 千代田区神田多町 2 丁目 1 番地 神田東山ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 千 105-8001 東京都 港区芝浦 一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須山 章子 (SUYAMA, Shoko) [JP/JP]; 千 105-8001 東京都 港区芝浦 一丁目 1 番 1 号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 亀田 常治 (KAMEDA, Tsuneji) [JP/JP];
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書  
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILICON CARBIDE MATRIX COMPOSITE MATERIAL, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND PROCESS FOR PRODUCING PART OF SILICON CARBIDE MATRIX COMPOSITE MATERIAL

(54) 発明の名称: 炭化ケイ素基複合材料とその製造方法、および炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法



(57) Abstract: Silicon carbide matrix composite material (1) comprising silicon carbide matrix (2) as a host. The silicon carbide matrix (2) comprises first silicon carbide phase (3) of 0.1 to 10  $\mu\text{m}$  average crystal grain diameter and second silicon carbide phase (4) of 0.01 to 2  $\mu\text{m}$  average crystal grain diameter. In interstices of silicon carbide crystal grains constituting the silicon carbide matrix (2), liberated silicon phase (5) amounting to, for example, 5 to 50 wt.% based on the composite material (1) is present continuously in network form. This fine structure enables realizing high strength and high toughness of the silicon carbide composite material (1).

(57) 要約: 炭化ケイ素基複合材料 1 は、その母体となる炭化ケイ素マトリックス 2 を具備する。炭化ケイ素マトリックス 2 は、平均結晶粒径が 0.1~10  $\mu\text{m}$  の第 1 の炭化ケイ素相 3 と、平均結晶粒径が 0.01~2  $\mu\text{m}$  の第 2 の炭化ケイ素相 4 とを有する。炭化ケイ素マトリックス 2 を構成する炭化ケイ素結晶粒の隙間には、例えば複合材料 1 に対して 5~50 質量% の遊離シリコン相 5 がネットワーク状に連続して存在している。このような微構造によって、炭化ケイ素基

複合材料 1 を高強度・高靱性化することが可能となる。

WO 2004/007401 A1

## 明 細 書

炭化ケイ素基複合材料とその製造方法、  
および炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法

5

## 技術分野

本発明は、強度や靱性などの機械的特性を改善した炭化ケイ素基複合材料とその製造方法、および炭化ケイ素基複合材料を用いた部品の製造方法に関する。

10

## 背景技術

炭化ケイ素（S i C）セラミックスは、耐環境性、耐熱性、耐摩耗性、高剛性、高熱伝導性、低熱膨張性などの優れた特性を有することから、高温構造部材や耐摩耗性部材などとして使用されている。特に、近年ではS i Cセラミックスの特性を活かして、半導体製造装置用治具を始めとする半導体関連部品への実用化が進められている。さらに、原子力やガスタービンなどのエネルギー機器、ポンプ部品、メカニカルシール部品、摺動部品などの産業機器への適用化研究も進められている。

S i Cセラミックスの製造方法としては、通常のセラミックス材料と同様な焼結助剤を用いた粉末焼結法の他に、反応焼結法が知られている。S i Cの反応焼結法は、例えば骨材としてのS i C粉末と炭素粉末や樹脂などとの混合物を所望の形状に成形し、この成形体をケイ素の熔融温度以上に加熱しつつ、熔融したケイ素を含浸することにより行われる。

S i Cの反応焼結は炭素とケイ素の反応を伴う焼結法である。

25 S i Cの反応焼結法は、粉末焼結法に比べて焼結温度が低く、また焼結助剤を用いることなく緻密化することができる。さらに、反応焼結法

は粉末焼結法に比べて焼結時の寸法収縮が小さいため、大型部品や複雑形状部品をニアネットに作製することができ、最終形状への加工に要するコストを大幅に低減できるというような利点を有する。このように、反応焼結法は低コスト化や高純度化などが可能なSiCセラミックスの

5 製造方法として期待されている。

しかしながら、反応焼結法によるSiCセラミックス（反応焼結SiC）は、一般に粉末焼結法によるSiC焼結体に比べて、強度や破壊靱性値などの機械的特性に劣ることが知られている。このため、反応焼結SiCは高強度などが求められる部品や装置などには適用されていない

10 のが現状である。

すなわち、反応焼結SiCはその製造工程に由来して、遊離シリコン（Si）相を含有する。遊離Si相は反応焼結SiCの緻密化などに寄与する反面、破壊の起点となりやすいことから、反応焼結SiCの強度の低下要因となっている。従来の反応焼結SiCは、緻密性や製造性などを高めるために遊離Si相の含有量を多く設定していることから、粉末焼結法によるSiC焼結体に比べて強度などの低下が著しい。

15

また、従来の反応焼結では緻密性や製造性などの向上を図るために、骨材として比較的粒径が大きいSiC粉末を使用することが一般的である。しかしながら、このような従来の反応焼結法により得られるSiCセラミックスは、比較的粒径が大きい骨材SiCに起因して、逆に骨材SiCと反応生成SiCによる微構造が不均一になりやすいという問題がある。不均一な微構造は反応焼結SiCの強度低下要因となる。

20

上述した遊離Si相に起因する強度低下に対しては、反応焼結SiC中に存在する遊離Si相の量を低減することが試みられている。しかしながら、反応焼結SiC中の遊離Si相の含有量を単に減らしただけでは、遊離Si相のネットワーク構造が分断され、ポアが多量に発生して

25

しまうことになる。さらに、反応焼結で生成した SiC の体積膨張に伴って、マイクロクラックが発生しやすくなる。反応焼結 SiC 中に存在するポアやマイクロクラックは、通常のセラミックス材料と同様に強度の低下要因となっている。

- 5      さらに、特開 2001-19551 号公報には成形体を液状のケイ素源（アルコキシシランなど）に浸漬した後に、1500～2000℃の温度で焼結することによって、シリコンの残留を防止する製造方法が記載されている。しかしながら、遊離シリコン相は反応焼結 SiC の緻密化などに寄与することから、完全に遊離 Si 相を除去してしまうと密度の低下などを招きや  
10    すい。このような密度低下に起因して、反応焼結 SiC の強度を十分に高めるには至っていない。また、比較的高温で焼結した場合には、反応焼結法の低温焼結が可能という利点が損なわれてしまう。

- 上述したように、従来の反応焼結法では高強度の SiC セラミックスを再現性よく得るまでには至っていない。また、反応焼結法を利用した  
15    SiC 部品の製造方法は焼結時の寸法収縮が小さいため、最終形状への加工に要するコストを削減できるものの、複雑形状部品などへの対応は十分とは言えない。すなわち、従来の反応焼結法では遊離 Si 相が固化する際に体積膨張を起こすことから、成形体形状が制約されると共に、加工コストの増大などを招いている。さらに、固化時にクラックなどが  
20    生じやすいという問題もある。

- このような点に対して、特開平 8-183661 号公報にはケイ素を含浸した後の降温過程において、少なくともケイ素の融点の±10℃の温度範囲を 12℃/hr の降温速度で徐冷する製造方法が記載されている。このような反応焼結 SiC の製造方法によれば、クラックの発生はある程度まで抑  
25    えられるものの、高強度化という本質的な問題は改善されていない。

    本発明の目的は、反応焼結 SiC の強度や靱性などの機械的特性を改

善し、信頼性や耐久性などを高めることによって、高強度が求められる各種部材や部品への適用を可能にした炭化ケイ素基複合材料およびその製造方法を提供することにある。さらに、複雑な形状や大型の炭化ケイ素基複合材料からなる部品を、強度や靱性などを改善しつつ、安価に製造5 することを可能にした炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法を提供することを目的としている。

### 発明の開示

本発明の炭化ケイ素基複合材料は、平均結晶粒径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲10 の炭化ケイ素結晶粒を有する第1の炭化ケイ素相と、平均結晶粒径が  $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第2の炭化ケイ素相とを備える炭化ケイ素マトリックスと、前記炭化ケイ素マトリックスを構成する前記炭化ケイ素結晶粒の隙間に、ネットワーク状に連続して存在するシリコン相とを具備することを特徴としている。

15 本発明の炭化ケイ素基複合材料は、炭化ケイ素マトリックスを構成する炭化ケイ素結晶粒の隙間に、遊離シリコン相がネットワーク状に連続して存在する緻密な焼結体である。シリコン相は例えば複合材料に対して  $5 \sim 50$  質量%の範囲で含有される。そして、本発明では炭化ケイ素マトリックスを構成する第1および第2の炭化ケイ素相の平均結晶粒径を20 含む微構造を制御しているため、炭化ケイ素基複合材料の強度や破壊靱性値などの機械的特性を大幅に向上させることが可能となる。

本発明の炭化ケイ素基複合材料の製造方法は、平均粒子径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素粉末と平均粒子径が  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲のカーボン粉末との混合粉末を、所望形状の成形体に加圧成形する工程と、前25 記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に溶融したシリコンを含浸させる工程とを有することを特徴としている。

本発明の炭化ケイ素基複合材料の製造方法は、さらに前記シリコンの含浸工程で、前記炭化ケイ素粉末から構成され、平均結晶粒径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第 1 の炭化ケイ素相と、前記炭化ケイ素粉末と前記シリコンとの反応により生成され、平均結晶粒径が  $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第 2 の炭化ケイ素相とを備える炭化ケイ素マトリックスを形成しつつ、前記炭化ケイ素マトリックスを構成する前記炭化ケイ素結晶粒の隙間にシリコン相をネットワーク状に連続して存在させることを特徴としている。

また、本発明の第 1 の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法は、平均粒子径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素粉末と平均粒子径が  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲のカーボン粉末との混合粉末を、所望形状の成形体に成形する工程と、前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に溶融したシリコンを含浸させて、炭化ケイ素基複合材料からなる焼結体を作製する工程と、前記焼結体の表面部を最終寸法まで加工して部品とする工程とを有することを特徴としている。

本発明の第 2 の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法は、炭化ケイ素粉末とカーボン粉末との混合粉末を、最終寸法より大きい予備成形体に成形する工程と、前記予備成形体の少なくとも一部を生加工して、前記予備成形体の寸法よりは小さくかつ前記最終寸法よりは大きい寸法を有する成形体に加工する工程と、前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に溶融したシリコンを含浸させて、炭化ケイ素基複合材料からなる焼結体を作製する工程と、前記焼結体の表面部を最終寸法まで加工して部品とする工程とを有することを特徴としている。

本発明の第 1 および第 2 の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法によれば、複雑な形状や大型の各種部品を、強度や靱性などに優れる炭化ケイ素基複合材料で安価に製造することが可能となる。すなわち、本発明

では成形体から焼結体を作製する際の収縮が極めて小さいため、最終寸法への加工に要するコストを大幅に削減することが可能となる。特に、本発明においてはシリコン相の微構造を制御することで、固化時におけるシリコン相の膨張も抑制されているため、複雑な形状や大型の部品の加工コストをより一層削減することができる。

さらに、本発明の第3の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法は、炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを接合して炭化ケイ素基複合材料部品の製造するにあたり、炭化ケイ素粉末とカーボン粉末との混合粉末を所望形状に成形し、前記複数の部品ユニットに対応する複数の成形体を作製する工程と、前記複数の成形体を有機系接着剤で接着する工程と、前記有機系接着剤による接着部を含めて、前記複数の成形体に溶融したシリコンを含浸させ、前記複数の成形体を一体的に反応焼結させて前記複数の部品ユニットとすると共に、前記複数の部品ユニット間を反応生成した炭化ケイ素とネットワーク状に存在するシリコンとで一体的に接合する工程とを有することを特徴としている。

本発明の第4の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法は、炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを接合して炭化ケイ素基複合材料部品の製造するにあたり、炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットの接合面に存在するシリコンをそれぞれ除去する工程と、前記複数の部品ユニットの接合面間を有機系接着剤で接着する工程と、前記有機系接着剤による接着部に溶融したシリコンを含浸させ、前記複数の部品ユニット間を反応生成した炭化ケイ素とネットワーク状に存在するシリコンとで一体的に接合する工程とを有することを特徴としている。

本発明の第3および第4の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法においては、炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを、成形体や焼結体の接着に用いた有機系接着剤層と溶融シリコンとの反応に基づ

く反応焼結接合層で接合一体化している。すなわち、炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを、反応生成した炭化ケイ素とその結晶粒間にネットワーク状に存在するシリコンとで一体的に接合している。このような反応焼結接合層によれば、複数の部品ユニットを高強度に接  
5 合することができ、より複雑な形状や大型の部品を効率よくかつ低コストで作製することが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は本発明の一実施形態による炭化ケイ素基複合材料の微構造を模式的に示す拡大断面図である。  
10

図 2 は本発明の一実施形態による炭化ケイ素基複合材料の製造過程を模式的に示す拡大断面図である。

図 3 は本発明の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法における第 1 の接合方法を適用した接合工程を模式的に示す断面図である。

15 図 4 は図 3 に続く接合工程を模式的に示す断面図である。

図 5 は図 4 に続く接合工程を模式的に示す断面図である。

図 6 は本発明の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法における第 1 の接合方法を適用した接合部品の一構成例を模式的に示す断面図である。

20 図 7 は本発明の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法における第 2 の接合方法を適用した接合工程を模式的に示す断面図である。

図 8 は図 7 に続く接合工程を模式的に示す断面図である。

図 9 は図 8 に続く接合工程を模式的に示す断面図である。

図 10 は本発明の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法における第 2 の接合方法を適用した接合部品の一構成例を模式的に示す断面図である。

25 図 11 は本発明を適用した接合部品の接合層部分の微構造を模式的に示す拡大断面図である。



図 1 2 は本発明を適用した接合部品の接合層部分を拡大して示す断面図である。

#### 発明を実施するための形態

- 5 以下、本発明を実施するための形態について説明する。

図 1 は本発明の一実施形態による炭化ケイ素（S i C）基複合材料の微構造を模式的に示す拡大断面図である。同図に示す S i C 基複合材料 1 は、その母体となる S i C マトリックス 2 を有している。S i C マトリックス 2 を構成する S i C 結晶粒は、例えば 2 つの結晶粒径分布を有している。すなわち、S i C マトリックス 2 は主として、相対的に平均結晶粒径が大きい第 1 の S i C 相 3 と、相対的に平均結晶粒径が小さい第 2 の S i C 相 4 とから構成されている。

S i C マトリックス 2 を構成する S i C 結晶粒の隙間には、遊離シリコン（S i）相 5 がネットワーク状に連続して存在している。このような遊離 S i 相 5 によって、S i C 基複合材料 1 は緻密な焼結体とされている。S i C 基複合材料 1 の気孔率は、例えば 4% 以下であることが好ましい。気孔率が 4% を超えると、S i C 基複合材料 1 の強度低下などの原因となる。さらに、S i C 基複合材料 1 は実質的に気孔が存在しないことが望ましい。本発明によれば、遊離 S i 相 3 の含有量を低減した上で、開気孔が実質的に存在しない S i C 基焼結体を得ることができる。これは S i C 基複合材料 1 の強度向上に大きく寄与する。

S i C マトリックス 2 を構成する S i C 相のうち、第 1 の S i C 相 3 は例えば骨材として配合された S i C 粉末から形成され、製造過程においてもほとんど結晶成長が認められないものである。一方、第 2 の S i C 相 4 は、例えば出発原料中のカーボン粉末と溶融 S i とが反応することにより生成されるものである。このような反応生成 S i C に基づく第

2のSiC相4は、第1のSiC相3の表面付近から成長し、第1のSiC相3を相互に焼結させたような状態で、SiC基複合材料1中に存在する。

このような第1および第2のSiC相3、4の平均結晶粒径を所定の  
5 範囲に制御することによって、SiC基複合材料1の強度を向上させることが可能となる。具体的には、第1のSiC相3を構成するSiC結晶粒は、平均結晶粒径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲となるように制御する。一方、第2のSiC相4を構成するSiC結晶粒は、平均結晶粒径が $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲となるように制御する。なお、第1および第2のSiC相  
10 3、4の平均結晶粒径は、SiC基複合材料1の任意の断面を鏡面仕上げした後、光学顕微鏡（金属顕微鏡）または電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、この拡大組織写真を画像処理することにより求めた値とする。

第1のSiC相3の平均結晶粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、機械的特性である強度や靱性を十分に発現させることができない。これは第1のSiC相3の平均結晶粒径が大きくなりすぎると、第2のSiC相4による結合構造が不均一になり、破壊の起点となる遊離Si相5のサイズが大きくなるため、欠陥になりやすいと共に、第1のSiC相3間の結合強度が低下するためと考えられる。

また、第1のSiC相3の平均結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、製造性の観点から均質な複合組織が得られにくくなる。これによって、空孔などの欠陥が生じやすくなる。第1のSiC相3の平均結晶粒径は、第2のSiC相4の平均結晶粒径との兼ね合いもあるが、 $0.1\sim 5\mu\text{m}$ の範囲に制御することがより好ましく、さらには $0.2\sim 5\mu\text{m}$ の範囲に制御することが望ましい。

25 第2のSiC相4の平均結晶粒径が $2\mu\text{m}$ を超えると、反応焼結時の体積膨張により均質な複合組織が得られにくくなると共に、遊離Si相

5 の分布状態が不均一になりやすくなる。また、第2のSiC相4の平均結晶粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、製造性の観点から均質な複合組織が得られにくくなると共に、第1のSiC相3間の結合構造が不十分になる。これらによって、SiC基複合材料1の強度が低下する。第2のSiC相4の平均結晶粒径は $0.02\sim 1\mu\text{m}$ の範囲に制御することがより好ましい。

なお、本発明のSiC基複合材料1は、SiCマトリックス2が上述した平均結晶粒径を有する第1および第2のSiC相3、4を具備することに特徴を有する。従って、骨材SiCに基づく第1のSiC相3の平均結晶粒径が反応生成SiCに基づく第2のSiC相4のそれより小さい場合、あるいは第1のSiC相3と第2のSiC相4の平均結晶粒径が実質的に同等の場合を含むものである。ただし、上述したように第1のSiC相3の平均結晶粒径が第2のSiC相4のそれより大きい場合に、より良好な強度向上効果を再現性よく得ることができる。

15 第1のSiC相3の結晶相は $\alpha$ 相または $\beta$ 相からなる。これは、骨材として配合する炭化ケイ素には $\alpha$ 相および $\beta$ 相のいずれも使用することができるためである。第1のSiC相3は $\alpha$ 相および $\beta$ 相のいずれであってよい。一方、第2のSiC相4はカーボン粉末と熔融Siとの反応により生成されるものである。このような反応生成SiCは $\beta$ 相となる。この結晶相が $\beta$ 相である反応生成SiCは、第1のSiC相3との間の結合強度が高く、さらに気孔の少ない均質なSiC基焼結体の形成に寄与する。なお、SiC結晶粒の結晶相は微小領域でのX線回折法により同定することができる。

25 上述したようなSiCマトリックス2を構成するSiC結晶粒の隙間に存在する遊離Si相5は、連続したネットワーク構造を有する。この遊離Si相5のネットワーク構造が分断されると気孔の発生などを招き、

S i C 基複合材料 1 の強度が低下する。遊離 S i 相 5 の含有量は、通常 5～50 質量%の範囲とされる。本発明の S i C 基複合材料 1 は比較的少量の遊離 S i 相 5 でネットワーク構造を維持することができる。これは破壊の起点となる遊離 S i 相 5 を低減すると共に、遊離 S i 相 5 の大きさの分布幅を小さくし、欠陥サイズを小さくすることを意味する。この  
5 ような点から、遊離 S i 相 5 の含有量は 5～30 質量%の範囲とすることが望ましい。

S i C 基複合材料 1 中の遊離 S i 相 5 の含有量が 50 質量%を超えると、十分な機械的特性を再現性よく得ることができないおそれが強まる。  
10 このような点から、遊離 S i 相 5 の含有量は 50 質量%以下とすることが好ましい。さらに、S i C 基複合材料 1 の機械的特性をより安定的に向上させる上で、遊離 S i 相 5 の含有量は 30 質量%以下とすることがより好ましい。逆に、遊離 S i 相 5 の含有量が 5 重量%未満であると、ネットワーク構造が分断されやすくなる。なお、遊離 S i 相 5 の含有量は組  
15 織観察写真の画像処理結果と焼結体密度から、S i および S i C の理論密度に基づいて算出するものとする。

遊離 S i 相 5 は含有量のみならず、その微構造を制御することによって、S i C 基複合材料 1 の機械的特性をより一層向上させることができる。具体的には、遊離 S i 相 5 の平均径を  $0.03\sim 3\mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましい。遊離 S i 相 5 の平均径は、S i C 結晶粒間の平均距離に  
20 相当する。遊離 S i 相 5 の平均径が小さいということは、破壊の起点となるおそれがある遊離 S i 相 5 が微細化されていることを意味する。さらに、S i C 結晶粒がネットワークを形成する遊離 S i 相 5 内に均質に分散されていることを意味する。

25 従って、遊離 S i 相 5 の平均径を  $3\mu\text{m}$  以下に制御することによって、安定して高強度・高靱性を示す S i C 基複合材料 1 を得ることが可能と

なる。具体的には、S i C 基複合材料 1 の曲げ強度を再現性よく 500MPa 以上とすることができる。一方、遊離 S i 相 5 の平均径が  $0.03\mu\text{m}$  を下回ると、ネットワーク構造を維持することが困難で、空孔などの欠陥が生じやすくなり、機械的特性にバラツキが生じやすくなる。遊離 S i 相 5 の平均径は  $0.03\sim 2\mu\text{m}$  の範囲とすることがより好ましい。

さらに、遊離 S i 相 5 の微構造に関しては、S i C マトリックス 2 を構成する S i C 結晶粒（第 1 および第 2 の S i C 相 3、4 を含む）と遊離 S i 相 5 との粒界面積を  $0.1\sim 10\text{m}^2/\text{g}$  の範囲に制御することが好ましい。粒界面積が大きいということは、遊離 S i 相 5 が S i C 結晶粒の隙間に微細かつ均質に存在すること、さらには S i C 結晶粒の隙間が満遍なく充填されていることを意味する。従って、粒界面積を  $0.1\text{m}^2/\text{g}$  以上に制御することによって、安定して高強度・高靱性を示す S i C 基複合材料 1 を得ることが可能となる。

ただし、粒界面積が  $10\text{m}^2/\text{g}$  を超えるということは、遊離 S i 相 5 が微細化されすぎていることを意味する。これでは遊離 S i 相 5 のネットワーク構造が不連続になりやすく、空孔などの欠陥が生じやすくなり、逆に S i C 基複合材料 1 の強度などが低下しやすくなる。S i C マトリックス 2 を構成する S i C 結晶粒と遊離 S i 相 5 との粒界面積は  $0.1\sim 6\text{m}^2/\text{g}$  の範囲に制御することがより好ましい。

ここで、遊離 S i 相 5 の平均径および粒界面積は、以下のようにして求めた値を示すものとする。すなわち、まず S i C 基複合材料 1 を減圧下で  $1600^\circ\text{C}$  に加熱し、S i C 基複合材料 1 中に存在する遊離 S i を除去する。遊離 S i 相 5 の平均径は、この遊離 S i を除去して形成された細孔の径を、水銀圧入法を用いて円柱と仮定して求めた径の平均値を示すものとする。粒界面積は、遊離 S i を除去して形成された細孔の比表面積を、水銀圧入法を用いて測定した値を示すものとする。

上述したように、この実施形態の SiC 基複合材料 1 は、SiC マトリックス 2 を構成する第 1 および第 2 の SiC 相 3、4 の平均結晶粒径を制御し、さらには遊離 Si 相 4 の形状などを含む微構造を制御しているため、優れた強度や破壊靱性値などを有するものである。SiC 基複合材料 1 は、典型的には曲げ強度が 500MPa 以上、破壊靱性値が 3MPa /m<sup>1/2</sup> 以上というような機械的特性を有する。このように、本発明によれば反応焼結による SiC 基焼結体を高強度・高靱性化することができる。従って、低コストの反応焼結を利用した SiC 基複合材料 1 を、高強度が求められる各種部材や部品に適用することが可能となる。

- 10 本発明の SiC 基複合材料 (SiC 基反応焼結体) 1 は、半導体製造装置用治具、半導体関連部品 (ヒートシンクやダミーウエハなど)、ガスタービン用高温構造部材、宇宙および航空用構造部材、メカニカルシール部材、ブレーキ用部材、摺動部品、ミラー部品、ポンプ部品、熱交換器部品、化学プラント要素部品などの各種装置部品や装置部材に好適に
- 15 用いられるものである。特に、SiC 基複合材料 1 は高強度・高靱性を有することから、高強度が求められる装置部品や部材に適用することが可能となる。これは安価な SiC 基反応焼結体の適用分野の拡大に大きく寄与するものである。

- 20 上述した SiC 基複合材料 (SiC 基反応焼結体) 1 は、例えば以下のようにして作製される。なお、ここでは SiC 基複合材料 1 からなる部品 (複合材料部品) の製造方法について併せて説明する。

- まず、SiC 粉末とカーボン粉末とを所定の比率で混合する。出発原料となる SiC 粉末は、0.1~10 $\mu$ m の範囲の平均粒子径を有することが好ましい。前述したように、骨材としての SiC はほとんど粒成長しないため、第 1 の SiC 相 3 の平均結晶粒径を所定の範囲に制御する上で、
- 25 SiC 粉末の平均粒子径は 0.1~10 $\mu$ m の範囲、さらには 0.1~5 $\mu$ m の

範囲とすることが好ましい。S i C粉末の結晶相は $\alpha$ 相および $\beta$ 相のいずれであってもよい。

一方、カーボン粉末の平均粒子径は  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましい。カーボン粉末は溶融S iと反応してS i Cを生成するものである。この反応生成S i C（第2のS i C相4）による微構造の緻密化や均質化を実現する上で、カーボン粉末の平均粒子径は  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲、さらには  $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましい。

S i C粉末とカーボン粉末との配合比は、質量比で  $10:1 \sim 10 (=10:1 \sim 10:10)$  の範囲とすることが好ましい。この範囲よりカーボン粉末の量比が少ないと、反応生成S i Cの生成量が不足して、S i C基複合材料1の強度が低下するおそれがある。一方、カーボン粉末の量比が多すぎると、反応焼結時の体積膨張量が大きくなり、局部的にマイクロクラックが発生しやすくなる。この場合にも、強度が低下するおそれがある。S i C粉末とカーボン粉末との配合比は、質量比で  $10:3 \sim 5 (10:3 \sim 10:5)$  の範囲とすることがより好ましい。このような配合比を適用することによって、大きな形状のものまで安定して高強度、高靱性を示す材料を得ることが可能となる。

さらに、S i C粉末とカーボン粉末との配合比は、遊離S i相5の形状などを含む微構造の制御にも影響を及ぼす。上記した配合比（特に  $10:3 \sim 5$ ）を適用することによって、遊離S i相5の平均径やS i C結晶粒との粒界面積を前述したような範囲内に制御しやすくなる。なお、後述するように遊離S i相5の形状などは成形体の密度（粉末の充填性や充填状態など）やS i C相の平均結晶粒径なども影響する。また、混合粉末には必要に応じて公知の有機バインダを適当量添加してもよい。

次に、S i C素粉末とカーボン粉末との混合粉末を、所望形状の成形体に加圧成形する。加圧成形法としては、粉体加圧成形や圧力鑄込み成

形などを適用することができる。粉体加圧成形を適用する場合の圧力は 0.5~2MPa の範囲とすることが好ましい。粉体の加圧成形には金型プレス、ラバープレス、冷間等方圧プレスなどが適用される。また、圧力鑄込み成形を適用する場合には、混合粉末を水または有機系溶媒に分散させてスラリーを作製し、このスラリーを 0.5~10MPa の圧力下で鑄込み成形することが好ましい。

このような加圧成形を適用することによって、適度な密度（粉体の充填状態）を有する成形体を得ることができる。これは遊離 Si 相などの微構造の制御に有効である。図 2 は上述した成形体の微構造を模式的に示す断面図である。成形体 11 は SiC 粉末 12 とカーボン粉末 13 との圧粉体からなり、熔融 Si を含浸し得る程度の密度を有している。成形体 11 の密度は成形圧や脱脂処理などにより調整することができる。

ここで、成形体 11 の寸法は加工しろを考慮して部品寸法（最終寸法）より大きく設定されるが、反応焼結は焼結時の収縮が小さいため、成形体 11 の寸法を最終寸法に近似させることができる。すなわち、成形体 11 を最終形状に対してニアネットに作製することができる。これによって、焼結後の加工量を大幅に低減することができる。成形体 11 の具体的な寸法は、最終寸法より 10% 以下の範囲で大きくすることが好ましい。このような成形体 11 は加工コストの低減効果が大きい。

さらに、成形体 11 の寸法はその大きさや形状によって調整することが好ましい。例えば、成形体 11 の寸法が 100mm を超える場合には、成形体 11 の寸法は最終寸法より 8% 以下の範囲で大きくすることが好ましい。また、成形体 11 の寸法が 200mm を超える場合には、成形体 11 の寸法は最終寸法より 5% 以下の範囲で大きくすることが好ましい。最終寸法が大きくなるほど加工量が増大するため、成形体 11 の寸法を最終寸法に近付けることが好ましい。



なお、ここで言う寸法とは部品の最大寸法を指すものとする。例えば、直径 300mm、厚さ 5mm の部品を作製する場合、直径方向には最終寸法の 5% 以下、厚さ方向には最終寸法の 10% 以下の寸法を有する成形体を作製することが好ましい。その他の形状についても、同様に最大寸法を考慮して、成形体の寸法を設定することが好ましい。

成形体 11 の形状は、加圧成形したままの状態に限らず、生加工を施して整えるようにしてもよい。すなわち、予め最終寸法より大きい予備成形体を作製する。この予備成形体の少なくとも一部を生加工し、予備成形体よりは小さくかつ最終寸法よりは大きい成形体を作製する。成形体の段階であれば、容易に加工することができる。

特に、複雑形状部などの成形段階では形状の付与が困難な部位に対しても、成形体であれば容易に加工することができる。成形体への加工には、機械加工および手加工のいずれを適用してもよい。また、成形体を生加工する場合には、成形体の強度を向上させるために、成形体を仮焼する工程を実施するようにしてもよい。これによって、大型で薄肉の構造体まで安定的に製造することができる。

このように、成形体の段階で加工して最終寸法により近い状態とすることによって、最終加工に要するコストをさらに低減することができる。最終加工は寸法や形状を整える程度とすることが好ましい。

次に、上記した成形体 11 を Si の融点以上の温度、具体的には 1400°C 以上の温度に加熱し、この加熱状態の成形体 11 に対して溶融 Si 14 を含浸する。この溶融 Si 14 の含浸工程によって、成形体 11 を反応焼結させる。溶融 Si の含浸は、例えば減圧下または不活性雰囲気下で実施する。成形体 11 の大きさにもよるが、溶融 Si の含浸は迅速（秒の単位）に行われ、次いで溶融 Si とカーボン粉末との反応も迅速（分の単位）に行われる。

成形体 1 1 中のカーボン粉末 1 3 は、高温下で熔融 Si 1 4 と接触して反応し、出発原料中の Si C 1 2 より平均結晶粒径が小さい Si C (第 2 の Si C 相 4) を生成する。この反応過程において、出発原料中の Si C 1 2 はほとんど粒成長しないで第 1 の Si C 相 3 となる。さらに、  
5 これら Si C 相 3、4 の結晶粒の隙間には、反応に関与しなかった Si が遊離 Si 相 5 としてネットワーク状に連続して存在する。このような反応焼結工程によって、Si C 基複合材料 (Si C 基反応焼結体) 1 が得られる。Si C 基複合材料 1 の具体的な構成は前述した通りである。

Si C 基複合材料 (Si C 基反応焼結体) 1 は、機械加工などによる  
10 最終加工が施されて Si C 基複合材料部品となる。ここで、上述した微構造を制御した反応焼結工程によれば、成形体からの焼結収縮を極めて小さくすることができる。具体的には、焼結時の収縮量を ±3% 以内、さらには ±1% 以内とすることができる。これは熔融 Si の固化時における膨張も含むものである。このように、焼結時の収縮量を大幅に小さく  
15 することによって、最終寸法への加工コストをより一層削減することが可能となる。ただし、最終形状の精度などを考慮して、最終加工時の加工しろは 100 μm 以上とすることが好ましい。

上述したように、本発明の Si C 基複合材料の製造方法および Si C 基複合材料部品の製造方法を適用することによって、複雑な形状や大型  
20 の炭化ケイ素基複合材料および部品の高強度・高靱性を図った上で、加工コストや材料コストなどを含む製造コストを大幅に削減することができる。すなわち、高強度・高靱性の炭化ケイ素基複合材料部品を安価に提供することが可能となる。なお、ここで言う部品とは、複数集まって全体を構成する、普通の意味での部品のほかに、装置などに付属的に  
25 用いられる治具、部材、あるいは装飾品なども含むものである。

本発明の製造方法が適用される部品の典型的な形態としては、例えば

以下に示すようなものが挙げられる。すなわち、鏡面部品としての直径 300mm×厚さ 10mm の円板状部品、半導体製造装置用治具としての外径 350mm×内径 300mm×厚さ 2mm の環状材、摺動部品としての外径 100mm×内径 80mm×高さ 60mm の管状材、直径 60mm×高さ 60mm の円柱材、  
5 外径 200mm×内径 160mm×高さ 20mm の環状材などである。なお、当然ながら本発明はこれらの部品の製造に限定されるものではない。

上述した本発明による微構造を制御した反応焼結法は、SiC 基複合材料（SiC 基反応焼結体）の作製に限らず、複数の SiC 基複合材料（複数の部品ユニット）を接合する場合においても有効である。以下に、  
10 複数の SiC 基複合材料を接合して SiC 基複合材料部品を製造する方法について説明する。反応焼結を適用した接合法は、SiC とカーボンとの混合物からなる成形体の段階で接合する方法（第 1 の方法）と、焼結体を接合する方法（第 2 の方法）とに大別される。

図 3～図 6 は成形体時点で接合する第 1 の方法の工程を模式的に示している。まず、図 3 に示すように、2 個もしくはそれ以上の成形体 2 1  
15 を用意する。ここで用いる成形体 2 1 は、前述した SiC 基複合材料の製造工程で使用した成形体 1 1 と同様な構成を有し、SiC 粉末とカーボン粉末との圧粉体からなるものである。

次に、図 4 に示すように、2 個の成形体 2 1 を有機系接着剤 2 2 で接  
20 着する。有機系接着剤 2 2 は特に限定されるものではなく、熱処理後にカーボンが残留するものであれば種々の接着剤を使用することができる。次いで、図 5 に示すように、熱処理を施して有機系接着剤 2 2 をカーボン主成分とする多孔質体 2 3 とする。すなわち、カーボン主成分とする多孔質体 2 3 で 2 個の成形体 2 1 が繋がった予備接合体 2 4 を作製する。  
25 多孔質体 2 3 の気孔率は 20～70% の範囲とすることが好ましい。また接着工程の後に、有機系接着剤 2 2 による接着部を含めて、複数の成形体

2 1を仮焼する工程を実施してもよい。これは大型・複雑形状部品の製造性の向上などに寄与する。

上述したような予備接合体 2 4をSiの融点以上の温度に加熱し、この加熱状態の予備接合体 2 4に対して溶融Siを含浸する。溶融Siの含浸工程は、前述したSiC基複合材料の製造方法と同様にして実施する。この溶融Siの含浸工程において、2個の成形体 2 1がそれぞれ反応焼結されると同時に、接合部の多孔質体 2 3も反応焼結される。すなわち、図 6に示すように、2個のSiC基反応焼結体 2 5が反応焼結接合層 2 6で接合一体化された接合体 2 7が得られる。2個のSiC基反応焼結体 2 5はそれぞれ部品ユニットを構成するものである。

次に、焼結体を接合する第 2の方法について述べる。図 7～図 10は焼結体を接合するSiC基複合材料部品の製造方法の工程を模式的に示している。まず、図 7に示すように、2個もしくはそれ以上のSiC基焼結体 2 8を用意する。SiC基焼結体 2 8は、前述したSiC基複合材料の製造方法を適用して作製したものであることが好ましい。これら2個のSiC基焼結体 2 8については、予め接合面 2 9に存在するSiを熱処理や薬品処理で除去しておく。

次いで、図 8に示すように、2個のSiC基焼結体 2 8を有機系接着剤 2 2で接着する。有機系接着剤 2 2は第 1の方法と同様にして多孔質体 2 3とする。このようにして、図 9に示すように、カーボン主成分とする多孔質体 2 3で2個のSiC基焼結体 2 8が繋がった予備接合体 2 4を作製する。多孔質体 2 3の気孔率は第 1の方法と同様に 20～70%の範囲とすることが好ましい。

上述したような予備接合体 2 4をSiの融点以上の温度に加熱し、この加熱状態の予備接合体 2 4に対して溶融Siを含浸する。溶融Siは特に多孔質体 2 3に対して含浸する。この溶融Siの含浸工程において、

接合部の多孔質体 23 を反応焼結させる。すなわち、図 10 に示すように、2 個の SiC 基反応焼結体 28 が反応焼結接合層 26 で接合一体化された接合体 27 が得られる。2 個の SiC 基反応焼結体 29 はそれぞれ部品ユニットを構成するものである。

- 5 接合体 27 の接合部を構成する反応焼結接合層 26 は、図 11 に示すように、SiC 結晶粒 30 とその結晶粒間にネットワーク状に連続して存在する遊離 Si 相 31 とを具備するものである。従って、反応焼結接合層 26 自体の強度に優れると共に、SiC 基反応焼結体 25、28 に対する接合強度も優れることから、2 個の SiC 基反応焼結体 25、2
- 10 8 を高強度に接合することが可能となる。

本発明の製造方法を適用した接合体 27 の典型的な強度は、例えば曲げ強度で 150MPa 以上 1000MPa 以下である。また、反応焼結接合層 26 の典型的な硬度は Hv1200 以上 Hv2200 以下である。反応焼結接合層 26 の典型的なヤング率は 300GPa 以上 420GPa 以下である。

- 15 反応焼結接合層 26 の平均厚さは 1~200 $\mu$ m の範囲とすることが好ましい。厚さが 1 $\mu$ m 未満の接合層 26 は製造プロセス上作製が困難であり、接合層 26 の形成が不十分な部分が欠陥となって、接合層 26 自体の信頼性や耐久性も低下する。一方、接合層 26 の厚さが 200 $\mu$ m を超えると、接合体 27 の強度低下要因となる。また、反応焼結接合層 26
- 20 を構成する SiC 結晶粒 28 の平均結晶粒径は 0.1~30 $\mu$ m の範囲とすることが好ましい。反応焼結接合層 26 の気孔率は 5% 以下とすることが好ましい。このような構成とすることによって、反応焼結接合層 26 の強度や信頼性を高めることができる。

- さらに、反応焼結接合層 26 は図 12 に示すような 3 層構造を有して
- 25 いることが好ましい。図 12 に示す反応焼結接合層 26 は、各 SiC 基反応焼結体（部品ユニット）25、28 に接する層 32、33 と、中央

部に位置する層 3 4 とを具備している。部品接触層 3 2、3 3 は、中央層 3 4 より S i C 基反応焼結体（部品ユニット）2 5、2 8 に近い構造を有している。

部品接触層 3 2、3 3 は、中央層 3 4 より遊離シリコンの含有比が高い方が好ましい。具体的には、部品接触層 3 2、3 3 は中央層 3 4 より遊離シリコンの含有量比が 10～70% 高いことが好ましい。中央層 3 4 の厚さは 0.5～100  $\mu\text{m}$  の範囲とすることが好ましい。このような 3 層構造の反応焼結接合層 2 6 で 2 個の S i C 基反応焼結体（部品ユニット）2 5、2 8 を接合することによって、接合体 2 7 の信頼性や耐久性をより一層高めることができる。

上述した第 1 の接合工程または第 2 の接合工程を有する S i C 基複合材料部品の製造方法によれば、それぞれ部品ユニットを構成する複数の S i C 基反応焼結体を反応焼結接合層で強固に一体化することができる。従って、より複雑な形状の部品や大型の部品（構造物）を一体的に作製することができ、さらにはそのような構造物の強度を高めることが可能となる。これは、複雑形状部品や大型構造物の作製コストの低減や作製効率の向上に寄与するものである。

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

#### 実施例 1

まず、平均粒子径が 0.5  $\mu\text{m}$  の炭化ケイ素（ $\alpha$ -S i C）粉末と、平均粒子径が 0.03  $\mu\text{m}$  のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、質量比で 10 : 4（= S i C : C）となるように混合した。さらに、この混合粉末を必要量の有機バインダと共に混合した後、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを調製した。次いで、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型内に 7MPa の圧力で加圧しながら充填した。このようにして、所定の成形体密度を有する板状の成形体を作製した。

次に、上記した成形体を自然乾燥した後、不活性ガス雰囲気中にて 600℃の温度に加熱・保持し、有機バインダを除去（脱脂）した。脱脂後の成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて 1400℃以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に、溶融したシリコンを含浸した。この溶融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、SiC基焼結体（SiC基複合材料）を得た。得られたSiC基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 実施例 2 ～ 3

表 1 に示す出発原料（SiC 粉末と C 粉末）を用いると共に、表 1 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 1 と同様にして成形体をそれぞれ作製した。これら成形体に対して実施例 1 と同様な条件下で溶融シリコンを含浸することによって、SiC 基焼結体（SiC 基複合材料）をそれぞれ作製した。得られた SiC 基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 15 実施例 4

平均粒子径が 0.2 $\mu$ m の炭化ケイ素（ $\beta$ -SiC）粉末と、平均粒子径が 0.01 $\mu$ m のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、質量比で 10 : 2（= SiC : C）となるように混合した。さらに、この混合粉末を必要量の有機バインダと共に混合して造粒粉末を作製した。次いで、上記造粒粉末を成形型に充填した後、加圧成形機を用いて 2MPa の圧力で加圧成形した。このようにして、所定の成形体密度の成形体を作製した。

次に、上記した成形体を、不活性ガス雰囲気中にて 600℃の温度で加熱・保持し、有機バインダを除去（脱脂）した。この脱脂後の成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて 1400℃以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に溶融したシリコンを含浸させた。この溶融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、SiC 基

焼結体（S i C基複合材料）を得た。得られたS i C基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 実施例 5

表 2 に示す出発原料（S i C粉末とC粉末）を用いると共に、表 2 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 4 と同様にして成形体を作製した。この成形体に対して実施例 4 と同様な条件下で熔融シリコンを含浸することによって、S i C基焼結体（S i C基複合材料）を作製した。得られたS i C基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 10 実施例 6 ～ 7

表 1 に示す出発原料（S i C粉末とC粉末）を用いると共に、表 1 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 1 と同様にして成形体をそれぞれ作製した。これら成形体に対して実施例 1 と同様な条件下で熔融シリコンを含浸することによって、S i C基焼結体（S i C基複合材料）をそれぞれ作製した。得られたS i C基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 実施例 8 ～ 9

表 2 に示す出発原料（S i C粉末とC粉末）を用いると共に、表 2 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 4 と同様にして成形体をそれぞれ作製した。これら成形体に対して実施例 4 と同様な条件下で熔融シリコンを含浸することによって、S i C基焼結体（S i C基複合材料）をそれぞれ作製した。得られたS i C基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

#### 実施例 1 0

25 表 1 に示す出発原料（S i C粉末とC粉末）を用いると共に、表 1 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 1 と同様にして成形体を作製し



た。この成形体に対して実施例 1 と同様な条件下で熔融シリコンを含浸することによって、S i C 基焼結体 (S i C 基複合材料) を作製した。得られた S i C 基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

## 5 実施例 1 1

表 2 に示す出発原料 (S i C 粉末と C 粉末) を用いると共に、表 2 に示す成形条件を適用する以外は、実施例 4 と同様にして成形体を作製した。この成形体に対して実施例 4 と同様な条件下で熔融シリコンを含浸することによって、S i C 基焼結体 (S i C 基複合材料) を作製した。

10 得られた S i C 基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

## 比較例 1

平均粒子径が  $30\mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-S i C}$ ) 粉末と、平均粒子径が  $0.07\mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンブラック) とを、質量比で 10 : 1 (= S i C : C) となるように混合した。さらに、この混合粉末を必要量の有機バインダと共に混合して造粒粉末を作製した。次いで、上記造粒粉末を成形型に充填した後、加圧成形機を用いて 0.5MPa の圧力で加圧成形した。このようにして、所定の成形体密度の成形体を作製した。

次に、上記した成形体を不活性ガス雰囲気中にて  $600^{\circ}\text{C}$  の温度で加熱・保持し、有機バインダを除去 (脱脂) した。この脱脂後の成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて  $1400^{\circ}\text{C}$  以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に熔融したシリコンを含浸させた。この熔融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、S i C 基焼結体 (S i C 基複合材料) を得た。得られた S i C 基焼結体は表面研磨加工した後に、後述する特性評価に供した。

表 1

	成形体					
	原料粉末				成形工程	
	S i C 粉末		C 粉末	混合比 (SiC:C)	成形法	成形圧力 (MPa)
	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )	結晶相	平均粒子径 ( $\mu\text{m}$ )			
実施例 1	0.5	$\alpha$	0.03	10 : 4	圧力鋳込み	7
実施例 2	1	$\alpha$	0.07	10 : 5	圧力鋳込み	5
実施例 3	5	$\alpha$	0.3	10 : 3	圧力鋳込み	3
実施例 4	0.2	$\beta$	0.01	10 : 3	加圧成形	3
実施例 5	5	$\beta$	0.5	10 : 3	加圧成形	1
実施例 6	0.1	$\alpha$	0.01	10 : 4	圧力鋳込み	2
実施例 7	1	$\alpha$	0.7	10 : 5	圧力鋳込み	4
実施例 8	5	$\beta$	1.5	10 : 8	加圧成形	2
実施例 9	0.05	$\alpha$	0.3	10 : 10	加圧成形	2
実施例 10	1	$\beta$	0.07	10 : 10	圧力鋳込み	4
実施例 11	1	$\alpha$	0.07	10 : 1	加圧成形	0.5
比較例 1	30	$\alpha$	0.07	10 : 1	加圧成形	0.5

上述した実施例 1 ～ 11 および比較例 1 の各 S i C 基複合材料（S i  
 C 基反応焼結体）について、骨材 S i C 相と反応生成 S i C 相の結晶相  
 5 および平均結晶粒径、遊離 S i 相の含有量、遊離 S i 相の平均径（平均  
 細孔径）、S i C 結晶粒と遊離 S i 相との粒界面積を測定評価した。これ  
 らの測定結果を表 2 に示す。

なお、S i C 相の平均結晶粒径は、まず S i C 基複合材料の任意の断  
 面を鏡面仕上げ後、電子顕微鏡で組織の拡大観察写真を撮影し、この拡  
 10 大観察写真を画像処理して各 S i C 結晶粒の結晶粒径を測定した。これ  
 ら S i C 結晶粒の結晶粒径の測定結果から平均結晶粒径を算出した。各  
 S i C 相の結晶相は微小領域 X 線回折法により同定した。

材料組成比は、組織観察写真による画像処理結果と焼結体密度から、  
 S i と S i C の理論密度に基づいて算出した。S i C 結晶粒と遊離 S i  
 15 相との粒界面積は、S i C 基複合材料を減圧下で 1600℃に加熱して S i

を除去した後、水銀圧入法により比表面積を測定し、これを粒界面積とした。また、この際に同時に測定される細孔径の平均値を、遊離 Si 相を円柱と見なしたときの平均径とした。

さらに、実施例 1～11 および比較例 1 の各 SiC 基複合材料の機械的特性を以下のようにして測定した。まず、SiC 基複合材料から幅 4mm×厚さ 3mm×長さ 40mm の曲げ試験片を加工した。この曲げ試験片を用いて、スパン 30mm、ヘッドスピード 0.5mm/min の条件下で 3 点曲げ試験（室温）で行った。次に、IF 法（インデンテーション・フラクチャー法）によって、SiC 基複合材料の破壊靱性値を測定した。これらの測定結果を表 2 に併せて示す。

表 2

	S i C 基複合材料（反応焼結 S i C）							特性	
	S i C 相				S i 相			強度 (MPa)	破壊 韌性値 (MPa /m <sup>1/2</sup> )
	骨材 S i C		反応生成 S i C		含有量 (質量%)	平均径 (μm)	粒界面積 (m <sup>2</sup> /g)		
	平均粒径 (μm)	結晶相	平均粒径 (μm)	結晶相					
実施例 1	0.5	α	0.05	β	18	0.08	4.0	1200	3.6
実施例 2	1	α	0.1	β	12	0.1	1.0	1000	3.8
実施例 3	5	α	0.5	β	9	1.0	0.2	800	3.7
実施例 4	0.2	β	0.02	β	28	0.8	2.0	900	3.2
実施例 5	8	β	0.8	β	24	1.5	0.3	700	3.4
実施例 6	0.1	α	0.02	β	19	2.0	15	600	2.4
実施例 7	1	α	1	β	14	3.0	0.2	500	2.6
実施例 8	5	β	2	β	8	5.0	0.2	400	3.0
実施例 9	0.05	α	0.5	β	17	3.0	0.04	450	2.4
実施例 10	1	β	0.1	β	4	0.1	0.2	350	3.2
実施例 11	1	α	0.1	β	55	5.0	0.08	400	2.0
比較例 1	30	α	0.1	β	45	10	0.01	200	1.6

実施例 1～11 の各 SiC 基複合材料は、いずれも骨材 SiC 相と反応生成 SiC 相の平均結晶粒径が所定の範囲内に制御されている。さら

に、遊離 S i 相はネットワーク状に連続して存在しており、各実施例の S i C 基複合材料はいずれも実質的に気孔がない緻密質な反応焼結体であった。このような実施例 1 ~ 1 1 による各 S i C 基複合材料は比較例 1 に比べて、曲げ強度および破壊靱性値が優れていることが分かる。

- 5 実施例 1 ~ 1 1 の S i C 基複合材料において、遊離 S i 相の含有量は 5 ~ 50 質量% の範囲とすることが、強度特性など点から好ましいことが分かる。さらに、500MPa 以上の曲げ強度を再現性よく得るためには、遊離 S i 相の平均径を  $0.03 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲に制御することが好ましい。
- S i C 基複合材料の曲げ強度や破壊靱性値は、S i C 結晶粒と遊離 S i
- 10 相との粒界面積を  $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲に制御することで、より一層向上させることが可能となる。

#### 実施例 1 2

- 平均粒子径が  $1 \mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) 粉末と、平均粒子径が  $0.5 \mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンブラック) と有機バインダとを混
- 15 合して造粒粉末を作製した。次いで、得られた造粒粉末を成型型に充填した後、プレス成形機を用いて 5MPa の圧力で加圧成形して、円柱状の成形体を作製した。成形体の形状は直径 51mm × 高さ 6mm とした。

- 次に、上記した円柱状の成形体を、不活性ガス雰囲気中にて  $600^\circ\text{C}$  の温度に加熱・保持し、有機バインダを除去 (脱脂) した。この脱脂後の
- 20 成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に溶融したシリコンを含浸させた。

- この溶融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、S i C 基焼結体 (S i C 基複合材料) を得た。なお、焼結時における収縮率は 0.8% であった。得られた S i C 基焼結体の表面をほぼ均一に研
- 25 磨加工し、直径 50mm × 高さ 5mm の円柱状部品を作製した。この円柱状部品を後述する特性評価に供した。

## 比較例 2

平均粒子径が  $0.1\mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) 粉末と微量の焼結助剤と有機バインダとを混合して造粒粉末を作製した。次いで、得られた造粒粉末を成形型に充填した後、プレス成形機を用いて 2MPa の圧力で加圧成形して、円柱状の成形体を作製した。成形体の形状は直径 62mm × 高さ 7mm とした。

次に、上記した円柱状の成形体を、不活性ガス雰囲気中にて  $600^\circ\text{C}$  の温度に加熱・保持し、有機バインダを除去（脱脂）した。この脱脂後の成形体を不活性ガス雰囲気中にて  $1900^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱して焼結させた。得られた  $\text{SiC}$  焼結体の表面をほぼ均一に研磨加工し、直径 50mm × 高さ 5mm の円柱状部品を作製した。この円柱状部品を後述する特性評価に供した。

## 実施例 1 3

平均粒子径が  $1\mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) 粉末と、平均粒子径が  $0.01\mu\text{m}$  のカーボン粉末（カーボンブラック）と、有機バインダとを混合した後、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを調製した。次いで、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型内に 3MPa の圧力で加圧しながら充填した。このようにして、幅 210mm × 長さ 310mm × 厚さ 7mm の板状成形体を作製した。

次に、上記した成形体を自然乾燥した後、不活性ガス雰囲気中にて  $600^\circ\text{C}$  の温度に加熱・保持し、有機バインダを除去した。脱脂後の成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて  $1400^\circ\text{C}$  以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に、溶融したシリコンを含浸した。

この溶融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、 $\text{SiC}$  基焼結体（ $\text{SiC}$  基複合材料）を得た。なお、焼結時における収縮率は 0.5% であった。得られた  $\text{SiC}$  基焼結体の表面をほぼ均一に研

磨加工し、幅 200mm×長さ 300mm×厚さ 5mm の板状部品を作製した。  
この板状部品を後述する特性評価に供した。

### 比較例 3

平均粒子径が  $0.1\mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) 粉末と微量の焼結  
5 助剤と有機バインダとを混合して造粒粉末を作製した。次いで、得られ  
た造粒粉末を成形型に充填した後、プレス成形機を用いて 1.5MPa の圧  
力で加圧成形して、板状の成形体を作製した。成形体の形状は幅 250mm  
×長さ 360mm×厚さ 10mm とした。

次に、上記した板状の成形体を、不活性ガス雰囲気中にて 600℃の温  
10 度に加熱・保持し、有機バインダを除去（脱脂）した。この脱脂後の成  
形体を不活性ガス雰囲気中にて 1900℃以上の温度に加熱して焼結させ  
た。得られた SiC 焼結体の表面をほぼ均一に研磨加工し、幅 200mm×  
長さ 300mm×厚さ 5mm の板状部品を作製した。この板状部品を後述す  
る特性評価に供した。

15 上記した実施例 12～13 および比較例 2～3 による各部品（SiC  
基複合材料部品）の 3 点曲げ強度を実施例 1 と同様にして測定した。さ  
らに、実施例 12 による部品製造コストと比較例 2 による部品製造コス  
ト、実施例 13 による部品製造コストと比較例 3 による部品製造コス  
トをそれぞれ比較した。これらの結果を表 3 に示す。なお、コストの比較  
20 結果はいずれも比較例を 100 とした場合の相対値である。

表 3

	部品材料	成形体サイズ	部品サイズ	曲げ強度 (MPa)	コスト
実施例 12	SiC 基反応焼結体	直径 51mm ×6mm	直径 50mm ×5mm	1100	70
比較例 2	SiC 基常圧焼結体	直径 62mm ×7mm	直径 50mm ×5mm	400	100

実施例 13	SiC 基反応焼結体	210mm× 310mm×7mm	200mm× 300mm×5mm	900	50
比較例 3	SiC 基常圧焼結体	250mm× 360mm×10mm	200mm× 300mm×5mm	300	100

表 3 から明らかなように、実施例 1 2 および実施例 1 3 による部品は比較例と比べて低コストで製造できるだけでなく、曲げ強度などの機械的特性に優れていることが分かる。これは S i C 基反応焼結体の適用範囲の拡大に大きく寄与するものである。

#### 実施例 1 4

平均粒子径が  $0.5\mu\text{m}$  の炭化ケイ素 ( $\alpha\text{-SiC}$ ) 粉末と、平均粒子径が  $0.01\mu\text{m}$  のカーボン粉末 (カーボンブラック) とを、質量比で 10 : 3 (= S i C : C) となるように混合した。さらに、この混合粉末を必要量の有機バインダと共に混合した後、溶媒中に分散して低粘度のスラリーを調製した。次いで、圧力鋳込み成形機を用いて、上記スラリーを成形型内に 1MPa の圧力で加圧しながら充填した。このようにして、所定の成形体密度を有する板状成形体を 2 枚作製した。

次に、上記した 2 枚の板状成形体を自然乾燥した後、有機系接着剤で接着した。この接着物を不活性ガス雰囲気中にて  $500^{\circ}\text{C}$  の温度に加熱・保持し、有機系接着剤をカーボンが主成分の多孔質体とした。この多孔質体で 2 枚の板状成形体が繋がった予備接合体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて  $1400^{\circ}\text{C}$  以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体および接合層に溶融したシリコンを含浸した。

溶融シリコンの含浸工程において、2 枚の板状成形体をそれぞれ反応焼結させて S i C 基反応焼結体とすると共に、これら 2 枚の S i C 基反応焼結体を S i C 基反応焼結体 (接合層) で接合した接合部品を得た。反応焼結接合層の厚さは約  $40\mu\text{m}$  であり、各 S i C 基反応焼結体に接す

る層と中央層との3層構造を有していることを確認した。さらに、反応焼結接合層におけるSiC相の平均結晶粒径は $2\mu\text{m}$ 、気孔率は0.2%、シリコン含有量は25質量%であった。

- 接合部品の機械的特性を以下のようにして測定した。まず、接合部品
- 5 から幅4mm×厚さ3mm×長さ40mmの曲げ試験片を加工した。この際、接合面が試験片の長手方向に対して垂直方向になると共に、接合層が試験片の中央に位置するようにした。この曲げ試験片を用いて、スパン30mm、ヘッドスピード0.5mm/minの条件下で3点曲げ試験（室温）で行った。3点曲げ試験の荷重点の正味の変位量からヤング率を算出した。
- 10 接合層部分の硬度をビッカース法で測定した。その結果、曲げ強度は700MPa、ヤング率は390GPa、ビッカース硬さはHv1800であった。

#### 実施例 15

- 平均粒子径が $0.2\mu\text{m}$ の炭化ケイ素（ $\alpha\text{-SiC}$ ）粉末と、平均粒子径が $0.01\mu\text{m}$ のカーボン粉末（カーボンブラック）とを、質量比で10：
- 15 2（=SiC：C）となるように混合した。さらに、この混合粉末を必要量の有機バインダと共に混合して造粒粉末を作製した。次いで、上記造粒粉末を成形型に充填した後、加圧成形機を用いて2MPaの圧力で加圧成形した。このようにして、2個の成形体を作製した。

- 次に、上記した2個の成形体を不活性ガス雰囲気中にて600℃の温度
- 20 で加熱・保持し、有機バインダを除去（脱脂）した。この脱脂後の成形体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて1400℃以上の温度に加熱し、この加熱状態を維持した成形体に溶融したシリコンを含浸させた。この溶融シリコンの含浸工程で成形体を反応焼結させることによって、2個のSiC基反応焼結体を得た。

- 25 得られた2個のSiC基反応焼結体の接合面に酸（フッ硝酸）処理を施して、接合面のSiを除去した。これら2個のSiC基反応焼結体の



接合面を有機系接着剤で接着した。この接着物を不活性ガス雰囲気中にて 500°C の温度に加熱・保持し、有機系接着剤をカーボンが主成分の多孔質体とした。この多孔質体で 2 個の SiC 基反応焼結体が繋がった予備接合体を、減圧下または不活性ガス雰囲気中にて 1400°C 以上の温度に  
5 加熱し、この加熱状態を維持した成形体に溶融したシリコンを含浸した。

この溶融シリコンの含浸工程において、2 個の SiC 基反応焼結体を反応焼結接合層で接合した接合部品を得た。反応焼結接合層は、有機系接着剤に由来する多孔質体のカーボンと溶融 Si とが反応して生成した SiC 相と、その結晶粒界にネットワーク状に連続して存在する Si 相  
10 とで構成されていることが確認された。

反応焼結接合層の厚さは約 80  $\mu\text{m}$  であり、各 SiC 基反応焼結体に接する層と中央層との 3 層構造を有していることを確認した。反応焼結接合層の SiC 相の平均結晶粒径は 5  $\mu\text{m}$ 、気孔率は 0.8%、シリコン含有量は 40 質量%であった。この接合部品の機械的特性を実施例 14 と同様  
15 にして測定した結果、曲げ強度は 500MPa、ヤング率は 340GPa、ビッカース硬さは Hv1600 であった。

#### 産業上の利用可能性

以上の実施形態からも明らかなように、本発明の炭化ケイ素基複合材料は、炭化ケイ素結晶粒の結晶粒径などの微構造を制御しているため、  
20 優れた強度や破壊靱性値などを有する。従って、低コストの炭化ケイ素基複合材料を、高強度などが求められる部品や装置などに適用することが可能となる。本発明の製造方法によれば、高強度・高靱性の炭化ケイ素基複合材料および複合材料部品を安価に提供することが可能となる。

## 請 求 の 範 囲

1. 平均結晶粒径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第  
1 の炭化ケイ素相と、平均結晶粒径が  $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素  
5 結晶粒を有する第 2 の炭化ケイ素相とを備える炭化ケイ素マトリックス  
と、

前記炭化ケイ素マトリックスを構成する前記炭化ケイ素結晶粒の隙間  
に、ネットワーク状に連続して存在するシリコン相と

を具備することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料。

- 10 2. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

前記複合材料は前記シリコン相を  $5 \sim 50$  質量% の範囲で含有すること  
を特徴とする炭化ケイ素基複合材料。

3. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

- 15 前記シリコン相の平均径が  $0.03 \sim 3 \mu\text{m}$  の範囲であることを特徴とす  
る炭化ケイ素基複合材料。

4. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

前記炭化ケイ素マトリックスを構成する前記炭化ケイ素結晶粒と前記  
シリコン相との粒界面積が  $0.1 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  の範囲であることを特徴とす  
る炭化ケイ素基複合材料。

- 20 5. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

前記第 1 の炭化ケイ素相は骨材として配合した炭化ケイ素からなると  
共に、前記第 2 の炭化ケイ素相は炭素とケイ素との反応により生成した  
炭化ケイ素からなり、かつ前記第 1 の炭化ケイ素相の平均結晶粒径は前  
記第 2 の炭化ケイ素相のそれより大きいことを特徴とする炭化ケイ素基  
25 複合材料。

6. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

前記第 1 の炭化ケイ素相は  $\alpha$  相または  $\beta$  相からなると共に、前記第 2 の炭化ケイ素相は  $\beta$  相からなり、かつ前記第 1 の炭化ケイ素相の平均結晶粒径は前記第 2 の炭化ケイ素相のそれより大きいことを特徴とする炭化ケイ素基複合材料。

5 7. 請求項 1 記載の炭化ケイ素基複合材料において、

前記炭化ケイ素基複合材料の曲げ強度が 500MPa 以上であることを特徴とする炭化ケイ素基複合材料。

8. 平均粒子径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素粉末と平均粒子径が  $0.005 \sim 1 \mu\text{m}$  の範囲のカーボン粉末との混合粉末を、所望形状の成形体

10 に加圧成形する工程と、

前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に溶融したシリコンを含浸させる工程と

を有することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

9. 請求項 8 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

15 前記炭化ケイ素粉末と前記カーボン粉末とを、質量比で  $10 : 1 \sim 10$  の範囲で混合することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

10. 請求項 8 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

前記シリコンの含浸工程で、前記炭化ケイ素粉末から構成され、平均結晶粒径が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第 1 の炭化

20 ケイ素相と、前記炭化ケイ素粉末と前記シリコンとの反応により生成され、平均結晶粒径が  $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素結晶粒を有する第

2 の炭化ケイ素相とを備える炭化ケイ素マトリックスを形成しつつ、前記炭化ケイ素マトリックスを構成する前記炭化ケイ素結晶粒の隙間にシリコン相をネットワーク状に連続して存在させることを特徴とする炭化

25 ケイ素基複合材料の製造方法。

11. 請求項 10 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

前記シリコン相を前記複合材料に対して 5～50 質量%の範囲で存在させることを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

1 2. 請求項 8 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

5 前記成形工程で、前記混合粉末を含むスラリーを 0.5～10MPa の加圧下で鋳込み成形することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

1 3. 請求項 8 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

前記成形工程で、前記混合粉末を 0.5～2MPa の加圧下で加圧成形することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

1 4. 請求項 8 記載の炭化ケイ素基複合材料の製造方法において、

10 前記シリコンの含浸工程で、1400℃以上に加熱した前記成形体に減圧下または不活性雰囲気下で前記溶融したシリコンを含浸させることを特徴とする炭化ケイ素基複合材料の製造方法。

1 5. 平均粒子径が 0.1～10  $\mu\text{m}$  の範囲の炭化ケイ素粉末と平均粒子径が 0.005～1  $\mu\text{m}$  の範囲のカーボン粉末との混合粉末を、所望形状の成形

15 体に成形する工程と、

前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に溶融したシリコンを含浸させて、炭化ケイ素基複合材料からなる焼結体を作製する工程と、

前記焼結体の表面部を最終寸法まで加工して部品とする工程と

20 を有することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

1 6. 炭化ケイ素粉末とカーボン粉末との混合粉末を、最終寸法より大きい予備成形体に成形する工程と、

前記予備成形体の少なくとも一部を生加工して、前記予備成形体の寸法よりは小さくかつ前記最終寸法よりは大きい寸法を有する成形体に加

25 工する工程と、

前記成形体をシリコンの融点以上の温度に加熱しつつ、前記成形体に

溶融したシリコンを含浸させて、炭化ケイ素基複合材料からなる焼結体を作製する工程と、

前記焼結体の表面部を最終寸法まで加工して部品とする工程と、  
を有することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

5 17.請求項16記載の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法において、  
前記成形体を、前記最終寸法より10%以下の範囲で大きく作製することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

18.請求項16記載の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法において、  
前記成形体の寸法が200mmを超える場合に、前記成形体を前記最終寸  
10 法より5%以下の範囲で大きく作製することを特徴とする炭化ケイ素基  
複合材料部品の製造方法。

19.炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを接合して炭  
化ケイ素基複合材料部品の製造するにあたり、

炭化ケイ素粉末とカーボン粉末との混合粉末を所望形状に成形し、前  
15 記複数の部品ユニットに対応する複数の成形体を作製する工程と、

前記複数の成形体を有機系接着剤で接着する工程と、

前記有機系接着剤による接着部を含めて、前記複数の成形体に溶融し  
たシリコンを含浸させ、前記複数の成形体をそれぞれ反応焼結させて前  
記複数の部品ユニットとすると共に、前記複数の部品ユニット間を反応  
20 生成した炭化ケイ素とネットワーク状に存在するシリコンとで一体的に  
接合する工程と

を有することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

20.請求項19記載の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法において、  
前記複数の成形体を接着した後に熱処理して、前記有機系接着剤によ  
25 る接着部を多孔質化することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の  
製造方法。

21. 炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットを接合して炭化ケイ素基複合材料部品を製造するにあたり、

前記炭化ケイ素基複合材料からなる複数の部品ユニットの接合面に存在するシリコンをそれぞれ除去する工程と、

5 前記複数の部品ユニットの接合面間を有機系接着剤で接着する工程と、

前記有機系接着剤による接着部に溶融したシリコンを含浸させ、前記複数の部品ユニット間を反応生成した炭化ケイ素とネットワーク状に存在するシリコンとで一体的に接合する工程と

を有することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

10 22. 請求項21記載の炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法において、

前記複数の部品ユニットを接着した後に熱処理して、前記有機系接着剤による接着部を多孔質化することを特徴とする炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法。

FIG.1

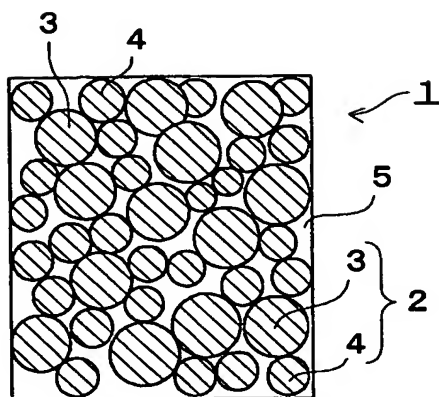


FIG.2

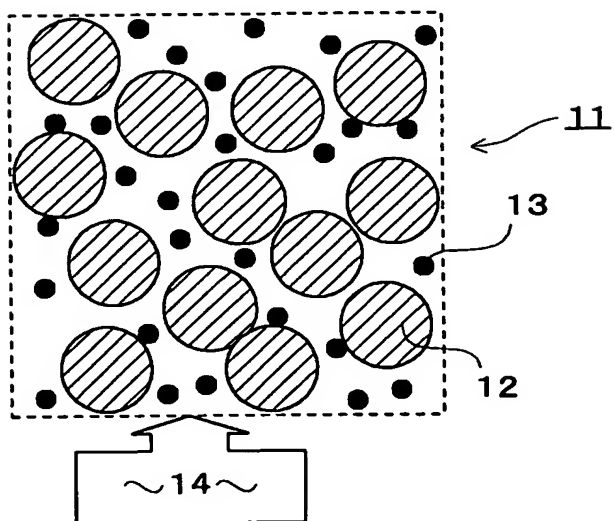


FIG.3

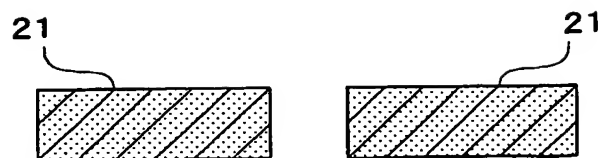


FIG.4

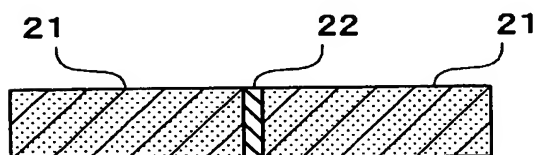


FIG.5

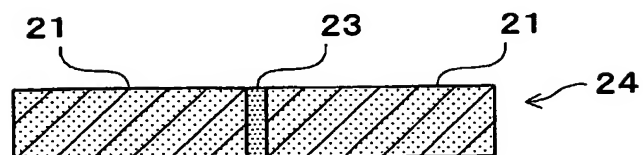


FIG.6

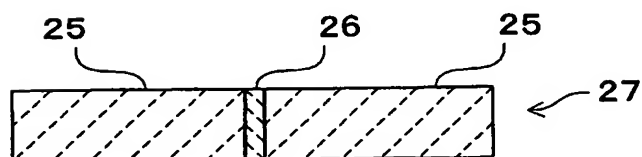




FIG.7

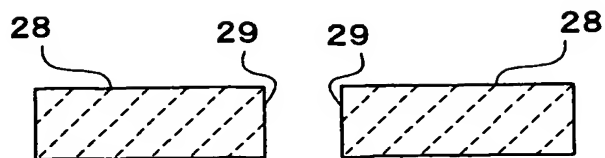


FIG.8

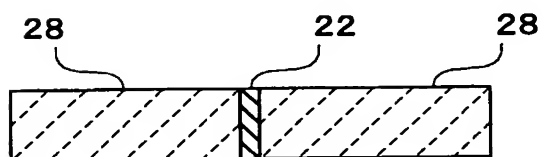


FIG.9

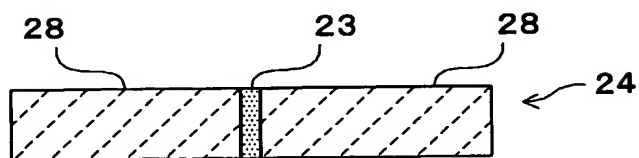


FIG.10

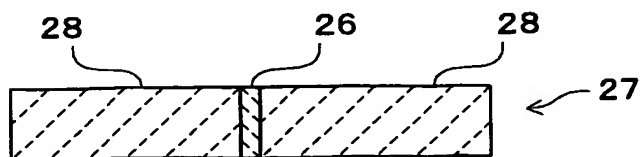


FIG.11

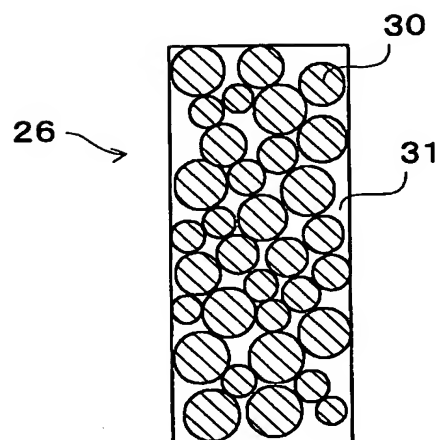
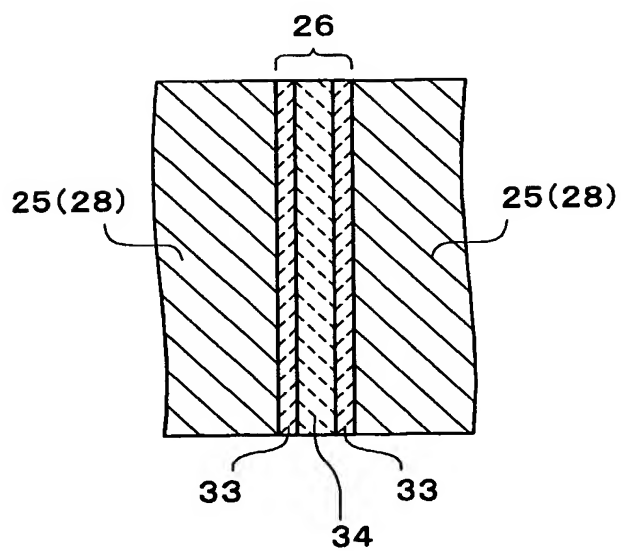


FIG.12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/07700

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/56, 37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C04B35/56, 37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-183661 A (Kyocera Corp.), 16 July, 1996 (16.07.96), Page 2, column 1, lines 1 to 40 (Family: none)	1-22
A	JP 6-199571 A (Nihon Ceratec Co., Ltd.), 19 July, 1994 (19.07.94), Page 2, column 1, lines 1 to 32; column 2, line 46 to page 3, column 3, line 23 (Family: none)	1-22
A	JP 2001-19551 A (Bridgestone Corp.), 23 January, 2001 (23.01.01), Page 2, column 1, line 1 to column 2, line 50 (Family: none)	1-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search  
30 October, 2003 (30.10.03)

Date of mailing of the international search report  
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07700

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-151268 A (Kyocera Corp.), 11 June, 1996 (11.06.96), Page 2, column 1, lines 1 to 8, 27 to 35 (Family: none)	16-18
X	EP 0798280 A2 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 01 October, 1997 (01.10.97), Page 2, lines 47 to 52 & JP 10-152378 A	16-18
X	JP 8-12436 A (Kyocera Corp.), 16 January, 1996 (16.01.96), Page 2, column 1, lines 1 to 11, 36 to 42 (Family: none)	16-18
Y	JP 9-20572 A (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA), 21 January, 1997 (21.01.97), Page 2, column 1, line 1 to page 3, column 3, line 36 (Family: none)	19-22
Y	JP 2002-37682 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 06 February, 2002 (06.02.02), Page 2, column 1, lines 1 to 15 (Family: none)	19-22
Y	JP 6-293575 A (Toshiba Ceramics Co., Ltd.), 21 October, 1994 (21.10.94), Page 2, column 1, lines 1 to 11 (Family: none)	19-22
A	WO 01/07377 A1 (M3 TECHNOLOGIES, INC.), 01 February, 2001 (01.02.01), & JP 2003-505329 A	1-22

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07700

## Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

## Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 16-18, 19-20 and 21-22, although involving a matter relating to a process for producing parts of silicon carbide matrix composite material, fail to specify the grain diameter of constituent matrix. Consequently, the matter common to claims 1-22 is a silicon carbide matrix composite material. However, as disclosed in JP 08-183661 A (Kyocera Corp.), 16 July, 1996 (16.07.96), page 2, col. 1, lines 1-40, the silicon carbide matrix composite material does not reach beyond the state of the prior art. Therefore, within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, the silicon carbide matrix composite material does not constitute special technical features, and hence claims 16-18, 19-20 and 21-22 among the claims 1-22 do not satisfy the requirement of unity of invention.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C04B35/56, 37/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ' C04B35/56, 37/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-183661 A (京セラ株式会社) 1996. 07. 16, 第2頁, 第1欄, 第1-40行 (ファミリーなし)	1-2.2
A	J P 6-199571 A (株式会社日本セラテック) 1994. 07. 19, 第2頁, 第1欄, 第1-32行, 第2欄, 第46行-第3頁, 第3欄, 第23行 (ファミリーなし)	1-2.2
A	J P 2001-19551 A (株式会社ブリヂストン) 2001. 01. 23, 第2頁, 第1欄, 第1行-第2欄, 第50行 (ファミリーなし)	1-2.2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4T

8821

電話番号 03-3581-1101 内線 3463

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 8-151268 A (京セラ株式会社) 1996. 06. 11, 第2頁, 第1欄, 第1-8行, 第27-35行 (ファミリーなし)	16-18
X	EP 0798280 A2 (KABUSIKI KAISHA TOSHIBA) 1997. 10. 01, 第2頁, 第47-52行 & J P 10-152378 A	16-18
X	J P 8-12436 A (京セラ株式会社) 1996. 01. 16, 第2頁, 第1欄, 第1-11行, 第36-42行 (ファミリーなし)	16-18
Y	J P 9-20572 A (株式会社東芝) 1997. 01. 21, 第2頁, 第1欄, 第1行-第3頁, 第3欄, 36行 (ファミリーなし)	19-22
Y	J P 2002-37682 A (東芝セラミックス株式会社) 2002. 02. 06, 第2頁, 第1欄, 第1-15行 (ファミリーなし)	19-22
Y	J P 6-293575 A (東芝セラミックス株式会社) 1994. 10. 21, 第2頁, 第1欄, 第1-11行 (ファミリーなし)	19-22
A	WO 01/07377 A1 (M3 TECHNOLOGIES, INC.) 2001. 02. 01 & J P 2003-505329 A	1-22

## 第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲16-18, 19-20, 21-22は、炭化ケイ素基複合材料部品の製造方法に関する事項を有するものではあるが、その組織のマトリックスの粒径に関しては何ら特定されていない。このため、請求の範囲1-22に共通の事項は、炭化ケイ素基複合材料であるが、文献JP 08-183661 A (京セラ株式会社), 1996.07.16, 第2頁, 第1欄, 第1-40行にも開示されているとおり、炭化ケイ素基複合材料は先行技術の域を出ないから、PCT規則13.2の第2文の意味において、この炭化ケイ素基複合材料は特別な技術的特徴ではない。よって、請求の範囲1-22のうち、16-18, 19-20, 21-22は発明の単一性の要件を満たしていない。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。  
☒ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。